

534, 307
Rec'CT/PTO 09 MAY 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/041769 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 67/08,
69/675, 67/03, 67/14, C08G 63/66, 63/02, 63/82

(DE). NEUSS, Michael [DE/DE]; Sesamstr. 2, 50997
Köln (DE). KRAUS, Heiko [DE/DE]; Hardenbergstr. 20,
40625 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012044

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Oktober 2003 (30.10.2003)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(30) Angaben zur Priorität:
102 51 984.6 8. November 2002 (08.11.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ALBERS, Thomas
[DE/DE]; Johannes-Hesse-Strasse 31, 40597 Düsseldorf

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF AN ESTER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES ESTERS

(57) Abstract: The invention relates to a method of the production of an ester from an organic carbonyl compound and an alcohol, by carrying out an esterification reaction in the presence of a catalyst, comprising an inorganic phosphorous (I) compound and a titanate. The method is carried out by firstly mixing the organic carbonyl compound and the inorganic phosphorous (I) compound together, the mixture obtained is then filtered and the alcohol and the titanate added to the filtered mixture and the esterification carried out. The method is particularly suitable for the esterification of (poly)fatty acids or (poly)hydroxyfatty acids to esters with a high degree of esterification and low colouration.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Esters aus einer organischen Carbonylverbindung und einem Alkohol unter Durchführung einer Veresterungsreaktion in Gegenwart eines Katalysators, der eine anorganische Phosphor(I)-Verbindung sowie ein Titanat umfasst. Das Verfahren wird derart durchgeführt, dass zunächst die organische Carbonylverbindung und die anorganische Phosphor(I)-Verbindung miteinander vermischt werden, die erhaltene Mischung anschließend filtriert wird und dann der filtrierten Mischung der Alkohol und das Titanat zugesetzt werden und die Veresterungsreaktion durchgeführt wird. Das Verfahren eignet sich besonders zur Veresterung von (Poly)Fettsäuren oder (Poly)Hydroxyfettsäuren zu Estern mit einem hohen Veresterungsgrad und geringer Farbigkeit.

WO 2004/041769 A1

Verfahren zur Herstellung eines Esters

Gebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Estern und insbesondere von Estern, welche durch Veresterung von Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren mit Alkoholen oder Polyolen erhalten werden und welche beispielsweise als Zusätze in kosmetischen Zusammensetzungen oder pharmazeutischen Zubereitungen verwendet werden.

Stand der Technik

Bei zahlreichen Veresterungsreaktionen und vor allem bei der Herstellung von Fettsäure- oder Hydroxyfettsäureestern besteht das Problem, dass der Veresterungsgrad oft nicht hoch genug ist und das erhaltene Produkt gelblich bis bräunlich verfärbt ist. Veresterungsgrad und Verfärbung sind unter anderem abhängig von den bei der Veresterung eingesetzten Katalysatoren. So erzielen saure Katalysatoren üblicherweise zwar ein hellgefärbtes Produkt, aber einen nicht akzeptablen Veresterungsgrad, während mit basischen Katalysatoren zwar ein guter Veresterungsgrad erreicht wird, die erhaltenen Ester dafür aber dunkel gefärbt sind.

In der **EP 0 000 424 B1** wird beispielsweise die Veresterung polymerer Monocarbonsäuren wie Poly(12-hydroxystearinsäure) mit Alkoholen wie Polyethylenglycol beschrieben. Als Veresterungskatalysator ist unter anderem Tetrabutyltitanat erwähnt. Die erhaltenen Hydroxyfettsäureester sind jedoch hinsichtlich ihrer Farbe nicht zufriedenstellend.

Um die Verfärbung polymerer Ester zu vermindern, wurden auch Katalysatoren vorgeschlagen, die aus einer Kombination mehrerer Verbindungen bestehen. Die **US-Patente 6080834, US 6166170 und US6255441** betreffen Katalysator-Zusammensetzungen, die zur Herstellung von Polyestern und hier insbesondere von Polyalkylenterephthalaten eingesetzt werden können. Die Katalysator-Zusammensetzung wird erhalten, indem eine Titanverbindung in Gegenwart eines

Komplexierungsmittels mit einer Phosphorverbindung umgesetzt wird. Geeignete Titanverbindungen sind Tetraalkyl-orthotitanate, die Phosphorverbindung kann eine Phosphorsäure wie unterphosphorige Säure sein. Wendet man die beschriebenen Katalysator-Zusammensetzungen jedoch auf die Veresterung von Fettsäuren und insbesondere Hydroxyfettsäuren mit Alkoholen wie Polyolen an, werden Ester erhalten, die weder hinsichtlich ihres Veresterungsgrades noch hinsichtlich ihrer Farbe zufriedenstellend sind.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Esters zur Verfügung zu stellen, welcher einen hohen Veresterungsgrad bei gleichzeitig möglichst geringer Färbung aufweist. Das Verfahren sollte sich insbesondere zur Herstellung von Veresterungsprodukten von Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren und Alkoholen mit den vorstehend genannten Eigenschaften eignen.

Beschreibung der Erfindung

Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich Ester aus einer organischen Carbonylverbindung und einem Alkohol mit einem hohen Veresterungsgrad und äußerst geringer Verfärbung unter Verwendung eines Katalysators herstellen lassen, der eine anorganische Phosphor(I)-Verbindung sowie ein Titanat umfasst, wenn eine bestimmte Abfolge von Verfahrensschritten eingehalten wird.

Gegenstand der Erfindung ist entsprechend ein Verfahren zur Herstellung eines Esters aus einer organischen Carbonylverbindung und einem Alkohol unter Durchführung einer Veresterungsreaktion in Gegenwart eines Katalysators, der eine anorganische Phosphor(I)-Verbindung sowie ein Titanat umfasst, worin zunächst die organische Carbonylverbindung und die anorganische Phosphor(I)-Verbindung miteinander vermischt werden, die erhaltene Mischung filtriert wird und anschließend der filtrierten Mischung der Alkohol und das Titanat zugesetzt werden und die Veresterungsreaktion durchgeführt wird.

Im Unterschied zu den bekannten Verfahren, bei denen man in einer Vorstufe aus anorganischer Phosphor(I)-Verbindung, Titanat und Komplexierungsmittel eine Katalysatorkomponente herstellt, welche dann der Reaktionsmischung aus Säure und Alkohol zugefügt wird, werden die Katalysatorkomponenten im erfindungsgemäßen Verfahren getrennt voneinander in verschiedenen Stufen zugesetzt. Dabei wird zunächst die organische Carbonylverbindung mit der anorganischen

Phosphor(I)-Verbindung vorbehandelt, und die erhaltene Mischung wird anschließend filtriert. Ohne auf eine bestimmte Theorie festgelegt werden zu wollen, besteht der Vorteil dieses Vorgehens vermutlich darin, dass die Vorbehandlung mit der Phosphor(I)-Verbindung und die anschließende Filtration zu einer Reinigung der organischen Carbonylverbindung führen. Dadurch wird der Anteil an Verunreinigungen deutlich reduziert, der bei der anschließenden Umsetzung des Filtrats mit dem Alkohol in Gegenwart des Titanats zur Verfärbung des erhaltenen Esters führen könnte. Die Anwesenheit des Titanats als zusätzliche Katalysatorkomponente in der eigentlichen Veresterungsreaktion führt schließlich zu den gewünscht hohen Veresterungsgraden. Insgesamt werden daher im erfindungsgemäßen Verfahren gering gefärbte Produkte mit einem hohen Grad der Veresterung erhalten.

Organische Carbonylverbindung

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf die Herstellung bestimmter Ester beschränkt. Es können vielmehr grundsätzlich alle veresterbaren organischen Carbonylverbindungen eingesetzt werden wie Carbonsäuren oder Carbonsäurederivate, insbesondere Carbonsäureanhydride, Carbonsäurehalogenide, Carbonsäuresalze, Carbonsäureamide oder Carbonsäureester. Wenn im folgenden allgemein von Carbonsäuren als Ausgangsverbindungen der Veresterungsreaktion die Rede ist, sind damit immer auch die vorstehend genannten Derivate der entsprechenden Säure gemeint.

Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Fettsäureestern mit einem Fettsäurerest, der 8 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist. Die Carbonylkomponente kann auch substituiert sein. Besonders vorteilhaft eingesetzt werden kann das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise bei der Veresterung von Hydroxyfettsäuren wie solchen mit 8 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest. 12-Hydroxystearinsäure ist als Ausgangsverbindung des erfindungsgemäßen Veresterungsverfahrens besonders geeignet.

Anstelle der vorstehend beschriebenen monomeren Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren können auch die entsprechenden Polyfettsäuren oder Polyhydroxyfettsäuren verwendet werden. Bevorzugt sind solche mit einem Eigenkondensationsgrad von 2 bis 20 und insbesondere 2 bis 10. Ein bevorzugtes Beispiel dieser Gruppe organischer Carbonylverbindungen ist Poly-12-hydroxystearinsäure.

Die Ester der Poly-12-hydroxystearinsäure werden beispielsweise als Emulgatoren in kosmetischen Zubereitungen eingesetzt. Sie sind beispielsweise in Zusammensetzungen vorhanden, die unter den Marken "Dehymuls® PGPH", "Eumulgin® VL 75" (Abmischung mit Coco Glucosides im

Gewichtsverhältnis 1:1) oder "Dehymuls® SBL" von der Cognis Deutschland GmbH & Co. KG vertrieben werden. Polyolpolyhydroxystearate sind auch in der EP 0 766 661 B1 beschrieben. Diese Verbindungen können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls hergestellt werden.

Alkohol

Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch nicht auf die in der EP 0 766 661 B1 beschriebenen Alkohole als eine der Ausgangskomponenten der Veresterungsreaktion beschränkt. Vielmehr können grundsätzlich alle mono- und polyfunktionellen Alkohole eingesetzt werden. Bevorzugt erfolgt die Veresterungsreaktion unter Verwendung eines Polyols. Hier sind solche Polyole bevorzugt, die 2 bis 12 und insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisen. Unter den Polyolen besonders bevorzugt sind Polyalkylenglycole und hier insbesondere Polyethylenglycole, sowie Glycerin und Polyglycerine.

Die Menge der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten organischen Carbonylverbindung und des Alkohols ist ebenfalls nicht besonders beschränkt. Sie kann sich im für die Veresterungsreaktionen dieser Ausgangskomponenten allgemein üblichen Rahmen bewegen. Es kann neben einer vollständigen Veresterung der zur Verfügung stehenden Hydroxylgruppen auch eine teilweise Veresterung derselben erfolgen. Geeignet ist beispielsweise ein mol-Verhältnis von organischer Carbonylverbindung zu Alkohol von 1 : 1 bis 30 : 1, insbesondere 1 : 1 bis 20 : 1, besonders bevorzugt ist 1 : 1 bis 15 : 1.

Titanat

Als Titanat können grundsätzlich alle bereits als Veresterungskatalysatoren bekannten Titanate verwendet werden. Erfindungsgemäß sind solche Titanate bevorzugt, welche zur Bildung von Estern mit dem eingesetzten Alkohol befähigt sind. Bevorzugt sind Tetraalkylorthotitanate und hier insbesondere Tetraisopropyltitanat und Tetrabutyltitanat. Geeignete Mengen des Titanats liegen beispielsweise bei 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischer Carbonylverbindung, Alkohol und Katalysator in der Reaktionsmischung. Eine zu große Menge an Titanat kann zu einer unerwünschten Verfärbung des erhaltenen Esters führen, eine zu geringe Menge zu einer Verlangsamung der Veresterung.

Phosphor(I)-Verbindung

Auch als Phosphor(I)-Verbindungen können grundsätzlich alle diejenigen Verbindungen eingesetzt werden, die bereits im Stand der Technik als Veresterungskatalysatoren verwendet wurden. Erfindungsgemäß bevorzugte Phosphor(I)-Verbindungen sind Phosphor(I)-säure (d.h. Phosphinsäure,

unterphosphorige Säure) oder Salze der Phosphor(I)-säure (Phosphinate, Hypophosphite). Geeignete Mengen der Phosphor(I)-Verbindung liegen bei 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischer Carbonylverbindung, Alkohol und Katalysator in der Reaktionsmischung.

Die organische Carbonylverbindung und die anorganische Phosphor(I)-Verbindung werden in einem ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Temperaturbereich von 20 bis 220 °C, bevorzugt von 60 bis 180 °C und besonders bevorzugt von 80 bis 120 °C über einen Zeitraum von wenigstens 20 Minuten durchmischt. Die Zeiten der Durchmischung sind temperaturabhängig und liegen üblicherweise bei 15 bis 180 Minuten. Bevorzugt sind Zeiten von 30 bis 60 Minuten im Temperaturbereich von 80 bis 120 °C.

Anorganische Base

Besonders gute Ergebnisse im Hinblick auf die Färbung des erhaltenen Veresterungsproduktes werden erhalten, wenn der Mischung aus organischer Carbonylverbindung und anorganischer Phosphor(I)-Verbindung vor dem Filtrationsschritt eine anorganische Base zugefügt wird. Besonders bevorzugt handelt es sich hier um ein basisches Salz und insbesondere ein Carbonat wie beispielsweise Natrium- oder Kaliumcarbonat. Die Zugabe der anorganischen Base erfolgt zweckmäßig in einer Menge, die ausreicht, die Phosphor(I)-Verbindung im Wesentlichen vollständig zu neutralisieren. Die anorganische Base wird also zweckmäßig in einer äquivalenten Menge zur eingesetzten Phosphor(I)-Verbindung zugegeben, kann aber auch im Überschuss zu letzterer vorhanden sein.

Der Vorteil der Zugabe einer anorganischen Base liegt vermutlich zum einen darin, dass durch die Vorneutralisation die Reaktionsmischung im nachfolgenden Veresterungsschritt nicht zu sauer ist und dadurch ein höherer Veresterungsgrad erreicht werden kann. Zum anderen wirkt im Falle der Zugabe eines anorganischen Salzes das Salz vermutlich als Filtrationshilfsmittel und verbessert somit die Reinigungswirkung im Filtrationsschritt.

Filtrationshilfsmittel

Alternativ zur Zugabe eines anorganischen Salzes oder zusätzlich hierzu kann der Mischung aus organischer Carbonylverbindung und anorganischer Phosphor(I)-Verbindung vor dem Filtrieren ein Filtrationshilfsmittel zugegeben werden. Geeignet sind grundsätzlich alle leicht alkalischen bis leicht sauren bekannten Filtrationshilfsmittel wie insbesondere Bleicherden. Geeignete Filtrationshilfsmittel sind beispielsweise unter den Marken "Hyflow® Supercel" (Manville Corp.) oder "Tonsil® Standard"

(Südchemie) im Handel erhältlich. Diese Filtrationshilfsmittel erhöhen die Reinigungswirkung im Filtrationsschritt und tragen somit zur Reduzierung der Farbe im Endprodukt bei.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann entweder in der Schmelze oder in Lösung erfolgen. Unter Kosten- und Umweltgesichtspunkten ist die Durchführung des Verfahrens in der Schmelze bevorzugt. Die Umsetzung in einem unpolaren, inerten organischen Lösemittel ist jedoch ebenfalls möglich. Hier sind insbesondere solche Lösemittel bevorzugt, welche mit dem im Verlauf der Veresterung gebildeten Wasser ein Azeotrop mit Siedepunktserniedrigung bilden, wie beispielsweise Toluol oder Xylol. Welche Vorgehensweise im erfindungsgemäßen Veresterungsverfahren gewählt wird, hängt in erster Linie von den gewählten Edukten ab. Die Auswahl geeigneter Verfahrensparameter wie die Wahl geeigneter Lösemittel und die Wahl der Umsetzungstemperaturen sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

Um die Verfärbung des Endprodukts möglichst gering zu halten, wird die Veresterungstemperatur im Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens so gering wie möglich gewählt. Bei Umsetzung in der Schmelze findet die Veresterungsreaktion bevorzugt bei einer Temperatur unter 240 °C und insbesondere in einem Bereich zwischen 180 und 220 °C statt. Üblicherweise wird ab einer Temperatur von etwa 170 °C im Veresterungsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens eine rasche Entfärbung der Reaktionsmischung beobachtet, wenn als Phosphor(I)-Verbindung Phosphor(I)-säure oder ein Salz derselben eingesetzt wird. Dies ist vermutlich auf die Zersetzung der Phosphor(I)-säure zurückzuführen, die über Zwischenstufen Phosphan und Phosphorsäure bildet, welche letztendlich zu einer Bleichung der Reaktionsmischung führt.

Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die Reaktionsmischung im Verlauf des Veresterungsschrittes langsam auf die maximale Umsetzungstemperatur erwärmt wird, so dass eine kontinuierliche Wasserabscheidung erfolgt. Dies gilt besonders bei der Verwendung von Hydroxyfettsäuren als der organischen Carbonylverbindung. Eine zu rasche Temperaturerhöhung kann hier zur Eliminierung von Wasser aus der Hydroxyfettsäure und damit zur unerwünschten Bildung ungesättigter Fettsäuren in der Reaktionsmischung führen.

Auch die Durchführung der Reaktion, entweder nur der eigentlichen Veresterung oder der Umsetzung insgesamt, unter Schutzgas wie Stickstoff oder Argon kann eine Verbesserung der Qualität des Endprodukts bewirken.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Beispielen weiter erläutert werden.

Beispiele

Beispiel 1

Synthese eines Polyethylenglycolpolyhydroxystearats

726,8 g (2,37 Mol) 12-Hydroxystearinsäure werden mit 5 g Phosphor(I)-säure (50 %ig) versetzt und 1 Stunde lang bei 90°C gerührt. Nach Zugabe von 8 g Natriumcarbonat und 5 g Hyflow® Supercel wird die heiße Mischung filtriert. Das Filtrat wird mit 273,2 g (0,18 Mol) Polyethylenglycol-1500 und 0,4 g Tyzor® TPT versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Schutzgas (Stickstoff) langsam innerhalb von 2 Stunden auf 190°C erwärmt und unter kontinuierlicher Wasserabscheidung im Vakuum bei sukzessiver Temperaturerhöhung auf 210°C 18 Stunden lang verestert. Nach Abkühlung auf etwa 100°C und Filtration wird das Produkt als Filtrat erhalten.

Das Produkt besitzt eine Säurezahl von 8 und eine Iodzahl von 2. Die Farbzahl nach Hazen liegt bei 100. Das erfindungsgemäße Verfahren liefert besonders hellefarbige und geruchsarme Produkte.

Beispiel 2

Synthese eines Polyethylenglycolpolyhydroxystearats

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, jedoch werden anstelle der 0,4 g Tyzor® TPT 0,4 g Tyzor® TBT eingesetzt.

Das Produkt besitzt eine Säurezahl von 8 und eine Iodzahl von 2. Die Farbzahl nach Hazen liegt bei 100.

Vergleichsbeispiel 1

Synthese eines Polyethylenglycolpolyhydroxystearats

672 g (2,19 mol) 12-Hydroxystearinsäure, 328,3 g (0,219 mol) Polyethylenglycol-1500 und 0,2 g Ti(OBu)₄ werden unter Stickstoff auf 240 °C aufgeheizt. Nach Beendigung der Wasserabscheidung wird Vakuum angelegt und weiter kondensiert, bis keine weitere Absenkung der Säurezahl zu beobachten ist. Nach Abkühlung auf 100 °C und Zugabe von 0,5% Filterhilfsmittel (Hyflow® Supercel) wird das Produkt filtriert.

Das Produkt (Filtrat) besitzt eine Säurezahl von 9,5. Die Farbe ist dunkelbraun. Die Farbzahl nach Hazen bzw. Gardner ist nicht bestimmbar.

Vergleichsbeispiel 2

Synthese eines Polyethylenglycolpolyhydroxystearats

754,3 g (2,46 mol) 12-Hydroxystearinsäure und 245,8 g (0,164 mol) Polyethylenglycol-1500 werden unter Stickstoff auf 240 °C aufgeheizt. Nach Beendigung der Wasserabscheidung wird Vakuum angelegt und weiter kondensiert, bis keine weitere Absenkung der Säurezahl zu beobachten ist. Nach Abkühlung auf 120 °C und Filtration unter Zugabe von 0,5% Filterhilfsmittel (Hyflow® Supercel) wird das Produkt als Filtrat erhalten.

Das Produkt besitzt eine Säurezahl von 23. Die Farbe ist dunkelbraun. Die Farbzahl nach Hazen bzw. Gardner ist nicht bestimmbar.

Vergleichsbeispiel 3

Synthese eines Polyethylenglycolpolyhydroxystearats

506 g (1,65 mol) 12-Hydroxystearinsäure, 494 g (0,165 mol) Polyethylenglycol-3000 und 5 g (0,038 mol) H_3PO_2 (50%ig) werden unter Stickstoff auf 240 °C aufgeheizt. Nach Beendigung der Wasserabscheidung wird Vakuum angelegt und weiter kondensiert, bis keine weitere Absenkung der Säurezahl zu beobachten ist. Abschließend wird der Katalysator mit Natriumcarbonat neutralisiert. Dazu versetzt man das Produkt bei 80 °C mit der theoretisch doppelten Menge an Na_2CO_3 (wasserfrei) (berechnet aus der Säurezahl). Die Salze werden unter Zugabe von 0,5% Filterhilfsmittel (Hyflow® Supercel) abfiltriert. Das Produkt wird als Filtrat erhalten.

Das Produkt besitzt eine Säurezahl von 26. Die Farbe ist hellbraun. Die Farbzahl nach Hazen bzw. Gardner ist nicht bestimmbar.

Vergleichsbeispiel 4

Synthese eines Polyethylenglycolpolyhydroxystearats

711 g (2,316 mol) 12-Hydroxystearinsäure werden auf 80 °C erwärmt und mit 0,5 g H_3PO_2 versetzt. Nach 30 Minuten bei 160 °C werden 289 g (0,193 mol) Polyethylenglycol-1500 und weitere 30 Minuten später 0,4 g $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ unter Stickstoff zugegeben und auf 210 °C aufgeheizt. Nach Beendigung der Wasserabscheidung wird Vakuum angelegt und bei 240 °C weiter kondensiert, bis keine weitere Absenkung der Säurezahl zu beobachten ist. Nach Abkühlung auf 120 °C und Filtration unter Zugabe von 0,5% Filterhilfsmittel (Hyflow® Supercel) wird das Produkt als Filtrat erhalten.

Das Produkt besitzt eine Säurezahl von 11,1. Die Farbe ist dunkelbraun. Die Farbzahl nach Hazen bzw. Gardner ist nicht bestimmbar.

Beispiel 3

Synthese eines Polyglycerinpolyhydroxystearats

893,6 g (2,91 mol) 12-Hydroxystearinsäure werden mit 5 g unterphosphoriger Säure versetzt und 1 Stunde bei 90 °C gerührt. Nach Zugabe von 2 g Natriumcarbonat und 5 g Filterhilfsmittel (Hyflow® Supercel) wird die heiße Mischung filtriert.

Das Filtrat wird mit 106,4 g (0,64 mol) Polyglycerin und 0,4 g Tetrabutyltitanat versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Schutzgas (Stickstoff) langsam innerhalb von 2 Stunden auf 190 °C erwärmt und nach kontinuierlicher Wasserabscheidung im Vakuum unter Erwärmung auf bis zu 210 °C 18 Stunden lang kondensiert, bis keine weitere Absenkung der Säurezahl zu beobachten ist.

Nach Abkühlung auf etwa 100 °C und wird das Produkt als klares Filtrat erhalten.

Das Produkt besitzt eine Säurezahl von 0,8 und eine Iodzahl von 5,3. Die Farbe ist hellbeige. Die Farbzahl nach Gardner beträgt 2,1, diejenige nach Hazen 299.

Anhang

- 1) Hyflow® Supercel
INCI: Kieselgur
Hersteller: Manville Corporation, USA
- 2) Tyzor® TBT
INCI: Tetrabutyltitanat
Hersteller: E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA
- 3) Tyzor® TPT
INCI: Tetraisopropyltitanat
Hersteller: E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Esters aus einer organischen Carbonylverbindung und einem Alkohol unter Durchführung einer Veresterungsreaktion in Gegenwart eines Katalysators, der eine anorganische Phosphor(III)-Verbindung sowie ein Titanat umfasst,
dadurch gekennzeichnet, dass
 - (1) die organische Carbonylverbindung und die anorganische Phosphor(III)-Verbindung miteinander vermischt werden,
 - (2) die erhaltene Mischung filtriert wird und anschließend
 - (3) der filtrierten Mischung der Alkohol und das Titanat zugesetzt werden und die Veresterungsreaktion durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als organische Carbonylverbindung eine Carbonsäure, insbesondere eine Fettsäure mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als organische Carbonylverbindung eine Hydroxyfettsäure, insbesondere eine Hydroxyfettsäure mit 8 bis 22, bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und insbesondere 12-Hydroxystearinsäure, eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass als organische Carbonylverbindung eine Polyfettsäure oder Polyhydroxyfettsäure mit einem Eigenkondensationsgrad von 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10, eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Alkohol ein Polyol und insbesondere ein Polyalkylenglycol, bevorzugt Polyethylenglycol, Glycerin, Polyglycerin oder ein beliebiges Gemisch dieser Substanzen eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Titanat ein solches eingesetzt wird, welches zur Bildung von Estern mit dem eingesetzten Alkohol befähigt ist, insbesondere ein Tetraalkylorthotitanat und bevorzugt Tetraisopropyltitanat oder Tetrabutyltitanat.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Titanat in einer Menge von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischer Carbonylverbindung, Alkohol und Katalysator, eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Phosphor(I)-Verbindung Phosphor(I)-säure oder ein Salz derselben eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphor(I)-Verbindung in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischer Carbonylverbindung, Alkohol und Katalysator, eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass der organische Carbonylverbindung und anorganische Phosphor(I)-Verbindung enthaltenden Mischung vor dem Filtrationsschritt (2) eine anorganische Base, bevorzugt ein basisches Salz und insbesondere ein Carbonat, zugesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die anorganische Base in einer Menge zugesetzt wird, die ausreicht, die Phosphor(I)-Verbindung im Wesentlichen vollständig zu neutralisieren.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die organische Carbonylverbindung und die anorganische Phosphor(I)-Verbindung im Schritt (1) der Reaktion im Temperaturbereich von 20 bis 220 °C, vorzugsweise 60 bis 180 °C und besonders bevorzugt 80 bis 120 °C über einen Zeitraum von wenigstens 20 Minuten durchmischt werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung in der Schmelze oder in einem unpolaren, inerten organischen Lösemittel, bevorzugt einem solchen, welches mit Wasser ein Azeotrop mit Siedepunktserniedrigung bildet, durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Veresterungsreaktion in der Schmelze bei einer Temperatur unter 240 °C, insbesondere zwischen 180 und 220 °C, durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest die Veresterungsreaktion unter Schutzgas durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/08 C07C69/675 C07C67/03 C07C67/14 C08G63/66
C08G63/02 C08G63/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 000 424 A (ICI PLC) 24 January 1979 (1979-01-24) cited in the application claims; example 1 ----	1-15
A	DE 197 20 257 C (HENKEL KGAA) 9 July 1998 (1998-07-09) the whole document ----	1-15
A	US 5 760 265 A (TAKAHARA ICHIRO ET AL) 2 June 1998 (1998-06-02) the whole document ----	1-15
A	US 6 080 834 A (JAEGER HERMANN LUDWIG ET AL) 27 June 2000 (2000-06-27) cited in the application the whole document -----	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 March 2004

Date of mailing of the international search report

01/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Österle, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12044

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0000424	A	24-01-1979	AU 523572 B2	05-08-1982
			AU 3777378 A	10-01-1980
			CA 1126288 A1	22-06-1982
			DE 2862369 D1	08-03-1984
			DK 311278 A	13-01-1979
			EP 0000424 A1	24-01-1979
			ES 471652 A1	01-10-1979
			GB 2002400 A , B	21-02-1979
			IT 1097231 B	26-08-1985
			JP 1070525 A	16-03-1989
			JP 1655772 C	13-04-1992
			JP 3017534 B	08-03-1991
			JP 1034532 B	19-07-1989
			JP 1557280 C	16-05-1990
			JP 54018898 A	13-02-1979
			JP 1724315 C	24-12-1992
			JP 3174240 A	29-07-1991
			JP 4011251 B	27-02-1992
			NZ 187767 A	24-10-1980
			US 4203877 A	20-05-1980
			ZA 7803802 A	25-07-1979
DE 19720257	C	09-07-1998	DE 19720257 C1	09-07-1998
US 5760265	A	02-06-1998	JP 8259498 A	08-10-1996
US 6080834	A	27-06-2000	AU 3570799 A	02-11-2000
			CA 2366946 A1	26-10-2000
			CN 1348394 T	08-05-2002
			EP 1177042 A1	06-02-2002
			JP 2003525103 T	26-08-2003
			WO 0062927 A1	26-10-2000

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12044

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07C67/08 C07C69/675 C07C67/03 C07C67/14 C08G63/66 C08G63/02 C08G63/82		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 000 424 A (ICI PLC) 24. Januar 1979 (1979-01-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiel 1 ----	1-15
A	DE 197 20 257 C (HENKEL KGAA) 9. Juli 1998 (1998-07-09) das ganze Dokument ----	1-15
A	US 5 760 265 A (TAKAHARA ICHIRO ET AL) 2. Juni 1998 (1998-06-02) das ganze Dokument ----	1-15
A	US 6 080 834 A (JAEGER HERMANN LUDWIG ET AL) 27. Juni 2000 (2000-06-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 15. März 2004		Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts 01/04/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Österle, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/12044

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0000424	A	24-01-1979	AU 523572 B2 05-08-1982
		AU 3777378 A	10-01-1980
		CA 1126288 A1	22-06-1982
		DE 2862369 D1	08-03-1984
		DK 311278 A	13-01-1979
		EP 0000424 A1	24-01-1979
		ES 471652 A1	01-10-1979
		GB 2002400 A , B	21-02-1979
		IT 1097231 B	26-08-1985
		JP 1070525 A	16-03-1989
		JP 1655772 C	13-04-1992
		JP 3017534 B	08-03-1991
		JP 1034532 B	19-07-1989
		JP 1557280 C	16-05-1990
		JP 54018898 A	13-02-1979
		JP 1724315 C	24-12-1992
		JP 3174240 A	29-07-1991
		JP 4011251 B	27-02-1992
		NZ 187767 A	24-10-1980
		US 4203877 A	20-05-1980
		ZA 7803802 A	25-07-1979
DE 19720257	C	09-07-1998	DE 19720257 C1 09-07-1998
US 5760265	A	02-06-1998	JP 8259498 A 08-10-1996
US 6080834	A	27-06-2000	AU 3570799 A 02-11-2000
		CA 2366946 A1	26-10-2000
		CN 1348394 T	08-05-2002
		EP 1177042 A1	06-02-2002
		JP 2003525103 T	26-08-2003
		WO 0062927 A1	26-10-2000